

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2001年5月31日 (31.05.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/39314 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08041
- (22) 国際出願日: 2000年11月15日 (15.11.2000) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ); 大月正珠 (OTSUKI, Masashi) [JP/JP]. 遠藤茂樹 (ENDO, Shigeki) [JP/JP]. 荻野隆夫 (OGINO, Takao) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 株式会社 ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/334953 1999年11月25日 (25.11.1999) JP (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
特願平 11/334954 1999年11月25日 (25.11.1999) JP (81) 指定国(国内): KR, US.
特願平 11/334955 1999年11月25日 (25.11.1999) JP (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
特願平 11/334956 1999年11月25日 (25.11.1999) JP
特願2000/126568 2000年4月26日 (26.04.2000) JP
特願2000/126569 2000年4月26日 (26.04.2000) JP
特願2000/126570 2000年4月26日 (26.04.2000) JP
特願2000/126571 2000年4月26日 (26.04.2000) JP
添付公開書類:
— 國際調査報告書
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND, DETERIORATION-PREVENTING AGENT FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND ADDITIVE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL FOR USE THEREIN

WO 01/39314 A1

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池、並びに、それに用いる非水電解液二次電池用劣化防止剤及び非水電解液二次電池用添加剤

(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary cell, characterized as comprising a positive electrode and a negative electrode and, in a first embodiment, a non-aqueous electrolyte containing 2 vol % or more and less than 20 vol % of a phosphazene derivative and a supporting electrolyte or, in a second embodiment, an non-aqueous electrolyte containing 20 vol % or more of a phosphazene derivative and a supporting electrolyte; a deterioration-preventing agent for a non-aqueous electrolyte secondary cell which comprises a phosphazene derivative and is capable of improving the resistance to deterioration; and an additive for a non-aqueous electrolyte secondary cell which comprises a phosphazene derivative and is capable of improving self-extinguishing property or flame-retarding property. The deterioration-preventing agent for a non-aqueous electrolyte secondary cell and additive for a non-aqueous electrolyte secondary cell are added to the non-aqueous electrolyte of the non-aqueous electrolyte secondary cell. The non-aqueous electrolyte secondary cell is excellent in the resistance to deterioration, self-extinguishing property or flame-retarding property, and discharging characteristics at a low temperature.

[統葉有]



(57) 要約:

本発明は、耐劣化性、自己消火性ないし難燃性、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池、耐劣化性を向上可能な非水電解液二次電池用劣化防止剤、及び、自己消火性ないし難燃性を向上可能な非水電解液二次電池用添加剤の提供を目的とする。

前記非水電解液二次電池は、正極と、負極と、第1の形態ではホスファゼン誘導体2体積%以上20体積%未満及び支持塩を含有する非水電解液とを、第2の形態ではホスファゼン誘導体20体積%以上及び支持塩を含有する非水電解液とを、有する。

前記非水電解液二次電池用劣化防止剤及び非水電解液二次電池用添加剤は、非水電解液二次電池の非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有する。

明細書

非水電解液二次電池、並びに、それに用いる非水電解液二次電池用劣化防止剤及び非水電解液二次電池用添加剤

技術分野

本発明は、優れた耐劣化性、自己消火性ないし難燃性を有する非水電解液二次電池、並びに、それに用いる非水電解液用添加剤及び該非水電解液二次電池の劣化を効果的に抑制し得る非水電解液二次電池用劣化防止剤に関する。

背景技術

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液二次電池が非常に注目され、種々の開発が試みられており、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動している。

これらの非水電解液二次電池においては、負極を形成する材料として、カーボン（ハードカーボン、ソフトカーボン）が多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として、各種有機溶媒が電解液として使用されている。

また、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、水と激しく反応した場合の危険性を低減させる観点から、その電解液として、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

しかし、これらの非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、劣化し易いため

、長期に亘って高性能を維持することができないという問題があった。このため、劣化を防止し、長期に亘って、前記非水電解液二次電池の各種の電池特性を高く維持し得る技術の開発が強く要請されていた。

一方、これらの非水電解液二次電池は、安全性においても以下のようないわゆる問題があつた。先ず、非水電解液二次電池の負極材料として、アルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合には、該アルカリ金属は、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いといふ問題があつた。また、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすといふ問題があつた。更に、電池の発熱につれ前述の有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるといふ問題があつた。

これらの問題を解決するため、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する機構を電池に設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1997年39巻9号）。

しかし、前記機構が常に正常に作動すると信頼できるわけではなく、正常に作動しない場合には、過大電流による発熱が大きくなり、発火等の危険な状態となることが懸念されるため問題が残る。

前記問題を解決するためには、前述のように安全弁等の付帯的部品を設けることによる安全対策ではなく、根本的に高い安全性を有する非水電解液二次電池の開発が要求されている。

本発明の第1の目的は、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、優れた低温放電特性を有する非水電解液二次電池を提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供することにある。

本発明の第 3 の目的は、非水電解液二次電池における非水電解液に添加することによって、電池として必要な充放電容量等の電池特性を維持させつつ、前記非水電解液の劣化防止、小界面抵抗化が可能で、優れた低温放電特性を付与することができる非水電解液二次電池用劣化防止剤を提供することにある。

本発明の第 4 の目的は、非水電解液二次電池における非水電解液に添加することによって、該非水電解液に、電池として必要な電池特性等を維持させつつ、優れた自己消火性ないし難燃性、低温放電特性を付与することが可能で、小界面抵抗化が可能な非水電解液二次電池用添加剤を提供することにある。

発明の開示

前記第 1 の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池の第 1 の形態は、正極と、負極と、ホスファゼン誘導体 2 体積%以上 20 体積%未満及び支持塩を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする。

前記第 2 の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池の第 2 の形態は、正極と、負極と、ホスファゼン誘導体 20 体積%以上及び支持塩を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする。

前記第 3 の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池用劣化防止剤は、支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池における、該非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする。

前記第 4 の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池用添加剤は、支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池における、該非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

本発明の非水電解液二次電池用劣化防止剤及び非水電解液二次電池用添加剤は、ホスファゼン誘導体を含有し、必要に応じてその他の成分を含有してなり、公知の非水電解液二次電池における非水電解液に添加される。

[正極]

前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー、などが好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

[負極]

前記負極の材料としては、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用でき、例えばリチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛又は亜鉛等との合金、リチウムをドープした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられる。これらの中でも、安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

[非水電解液]

前記非水電解液は、支持塩及びホスファゼン誘導体を含有し、必要に応じて、非プロトン性有機溶媒等のその他の成分を含有する。

前記非水電解液二次電池用劣化防止剤及び前記非水電解液二次電池が添加される前記非水電解液は、支持塩及び有機溶媒を含有する。

－支持塩－

前記支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源となる支持塩等が好ましい。

前記リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{C}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記支持塩の前記非水電解液における含有量としては、前記非水電解液（溶媒成分）1kgに対し、0.2～1モルが好ましく、0.5～1モルがより好ましい。

前記含有量が、0.2モル未満であると、前記非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがあり、1モルを超えると、前記非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できなければならぬため、前記非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

－ホスファゼン誘導体（化合物）－

前記非水電解液二次電池の第1の形態において、前記非水電解液がホスファゼン誘導体（化合物）を含有する理由、及び、ホスファゼン誘導体（化合物）を含有する前記非水電解液二次電池用劣化防止剤を前記非水電解液に添加する理由は、以下の通りである。

従来の非水電解液二次電池において、エステル系等の電解液においては、例えば、支持塩であるLiPF₆等のリチウムイオン源等が、経時と共にLiFとPF₅とに分解し発生するPF₅ガスや、該発生したPF₅ガスが更に水等と反応して発生する弗化水素ガス等により、腐蝕が進行して劣化すると考えられる。つまり、非水電解液の導電性が低下する上に、発生する弗化水素ガスで極材が劣化する現象が起こる。一方、ホスファゼン誘導体は、例えば、前記LiPF₆等のリチウムイオン源の分解を抑制し安定化に寄与する。したがって、従来の非水電解液にホスファゼン誘導体が含有されることにより、前記非水電解液の分解反応が抑制され、腐蝕、劣化を抑制することが可能となるからである。

前記非水電解液二次電池の第2の形態において、前記非水電解液がホスファゼン誘導体（化合物）を含有する理由、及び、ホスファゼン誘導体（化合物）を含有する前記非水電解液二次電池用添加剤を前記非水電解液に添加する理由は、以下の通りである。

従来、非水電解液二次電池における非プロトン性有機溶媒をベースとした非水電解液においては、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こることがあるため危険性が高い。一方、これら従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス及びハロゲンガス等の作用によって、前記非水電解液が優れた自己消火性ないし難燃性を発現し得るため、前述のような危険性を低減することが可能となる。また、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に自己消火性ないし難燃性を付与することができるからである。

前記非水電解液二次電池の第1の形態において、前記非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量としては、2体積%以上20体積%未満であることが必要であり、2.5体積%を超え20体積%未満であることが好ましく、3体積%以上20体積%未満であることがより好ましい。前記含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に

劣化を抑制することができる。

前記劣化とは、前記支持塩（例えば、リチウム塩）の分解をいう。該劣化の防止効果は、下記「安定性の評価方法」により評価することができる。

—安定性の評価方法—

(1) 先ず、支持塩を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、NMR、GC-M Sにより、非水電解液中の弗化水素の濃度を測定する。更に目視により非水電解液の色調を観察した後、充放電試験により充放電容量を算出する。

(2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、弗化水素の濃度を測定し、色調を観察し、充放電容量を算出し、得られた数値の変化により安定性を評価する。

前記非水電解液二次電池の第2の形態において、前記非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量としては、20体積%以上である必要があり、30体積%以上がより好ましい。なお、前記含有量の上限値としては、特に制限はなく、非水電解液の100体積%が前記ホスファゼン誘導体であってもよい。

前記添加量が、20体積%未満であると、前記非水電解液に十分な自己消火性を発現させることができない一方、30体積%以上であると、前記非水電解液に十分な難燃性を発現させることが可能となる点で好ましい。

前記自己消火性とは、下記自己消火性の評価方法において、着火した炎が25～100mmラインで消火し、かつ落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。また、前記難燃性とは、下記難燃性の評価方法において、着火した炎が25mmラインまで到達せず、かつ落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

—自己消火性・難燃性の評価方法—

前記自己消火性・難燃性の評価は、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL 94 HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバー

に 1. 0 ml の各種電解液を染み込ませ、127 mm × 12. 7 mm の試験片を作製して行った。

前記非水電解液二次電池用劣化防止剤の前記非水電解液における添加量としては、2～90 体積%が好ましく、2. 5 体積%を超える 90 体積%以下がより好ましく、3～75 体積%が特に好ましい。

前記添加量が、2 体積%未満であると、十分な劣化防止効果が発揮できないことがあり、90 体積%を超えると、非水電解液の粘度が上昇し、好適な導電率を確保できないことがある。

前記劣化とは、前記支持塩（例えば、リチウム塩）の分解をいう。該劣化の防止効果は、例えば、支持塩がリチウム塩の場合、下記「安定性の評価方法」により評価することができる。

－安定性の評価方法－

(1) 先ず、リチウム塩（支持塩）を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、NMR、GC-MS により、非水電解液中の沸騰水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、充放電試験により充放電容量を算出する。

(2) 上記非水電解液を 2 ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、沸騰水素の濃度を測定し、色調を観察し、充放電容量を算出し、得られた数値の変化により安定性を評価する。

前記非水電解液二次電池用添加剤の前記非水電解液における添加量としては、前記非水電解液二次電池を前記非水電解液二次電池に添加されることにより得られる効果によって、前記非水電解液に自己消火性を付与し得る第 1 の添加量、及び、前記非水電解液に難燃性を付与し得る第 2 の添加量、の 2 通りの添加量が好適に挙げられる。

前記第 1 の添加量としては、20～90 体積%が好ましく、40～75 体積%がより好ましく、前記ホスファゼン誘導体が分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有

する場合には、10～90体積%が好ましく、20～75体積%がより好ましい。

前記添加量が、20体積%未満であると、十分な自己消火性を付与できないことがある一方、90体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなり、導電率が極端に低下することがある。

但し、前記非水電解液において、前記支持塩がLiPF₆を含み、前記有機溶媒がエチレンカーボネートを含む場合には、前記第1の添加量としては、1.5～2.5体積%が好ましい。

前記自己消火性とは、下記自己消火性の評価方法において、着火した炎が25～100mmラインで消火し、かつ落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

前記第2の添加量としては、30～90体積%が好ましく、40～60体積%がより好ましく、前記ホスファゼン誘導体が分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する場合には、20～90体積%が好ましく、30～60体積%がより好ましい。

前記添加量が、30体積%未満であると、十分な難燃性を付与できないことがある一方、90体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなり、良好な導電率を維持できないことがある。

但し、前記非水電解液において、前記支持塩がLiPF₆を含み、前記有機溶媒がエチレンカーボネートを含む場合には、前記第2の添加量としては、2.5体積%を超え90体積%以下が好ましく、3体積%以上90体積%以下がより好ましい。

前記難燃性とは、下記難燃性の評価方法において、着火した炎が25mmラインまで到達せず、かつ落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

前記自己消火性・難燃性は、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL 94 HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定することにより評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファ

イバーに 1. 0 ml の各種電解液を染み込ませ、127 mm × 12. 7 mm の試験片を作製して行った。

なお、前記非水電解液が、ホスファゼン誘導体、LiPF₆及びエチレンカーボネート、あるいは、ホスファゼン誘導体、LiPF₆及びプロピレンカーボネートを含む場合は、前述の記載にかかわらず、該非水電解液における前記ホスファゼン誘導体の含有量が少量であっても、優れた自己消火性ないし難燃性の効果を発揮し得る。即ち、かかる場合において、ホスファゼン誘導体の非水電解液における含有量としては、非水電解液の自己消火性を発現させるためには、1. 5～2. 5 体積%が好ましい。また、非水電解液の難燃性を発現させるためには、前記含有量としては、2. 5 体積%を超えるのが好ましい。

前記非水電解液二次電池の第2の形態及び前記非水電解液二次電池用添加剤の発明において、前記ホスファゼン誘導体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。

前記分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すれば、前記ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、前記ホスファゼン誘導体の含有量の数値範囲内のうちより少ない含有量でも、より効果的に、前記非水電解液に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。

また、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、本発明における前記ホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕促し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

前記ハロゲン元素のホスファゼン誘導体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。

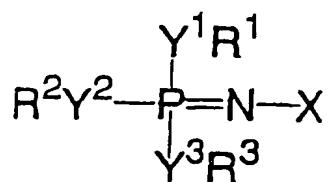
前記含有量が、2重量%未満であると、前記ハロゲン元素を含ませる効果が十分に現れないことがあり、80重量%を超えると、粘度が高くなるため、非水電解液に添

加した際にその導電率が低下することがある。

前記ハロゲン元素としては、特に、フッ素、塩素、臭素等が好適である。

前記ホスファゼン誘導体としては、前記非水電解液の導電性等の点で、常温（25°C）において液体であれば特に制限はないが、例えば、下記一般式（1）で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は下記一般式（2）で表される環状ホスファゼン誘導体、が好適に挙げられる。

一般式（1）



前記一般式（1）において、R¹、R²及びR³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む基を表す。Y¹、Y²及びY³は、2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。

一般式（2）



前記一般式（2）において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3～15を表す。

前記一般式（1）において、R¹、R²及びR³としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記一価の置換基としては、例えば、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシリル基、アリール基などが挙げられる。

前記ハロゲン元素としては、例えば、前記ハロゲン元素が好適に挙げられる。

これらの中でも、前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が特に好ましい。 $R^1 \sim R^3$ は、互いに同種であってもよいし、異種であってもよい。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基、などが挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基又はメトキシエトキシエトキシ基であるのが好ましく、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好ましい。

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などが挙げられる。

前記アシリル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基などが挙げられる。

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。

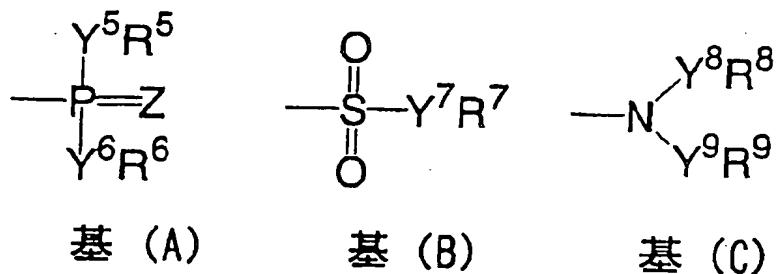
これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

前記一般式（1）において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される基としては、例えば、 CH_3 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基、などが挙げられる。これらの中でも、 CH_3 基、酸素、硫黄、セレン又は窒素を含む基、などが好ましく、硫黄又はセレンを

含む基がより好ましい。前記非水電解液二次電池の第2の形態及び前記非水電解液二次電池用添加剤の発明においては、Y¹、Y²及びY³が、硫黄又はセレンを含むと、前記非水電解液の難燃性が格段に向上する点で好ましい。Y¹～Y³は、互いに同種であってもよいし、異種であってもよい。

前記一般式(1)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の点で、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及びイオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む基が好ましく、以下の一般式(3)で表される構造を有する基がより好ましい。

一般式(3)



前記一般式(3)において、R⁵～R⁹は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Y⁵～Y⁹は、2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。Zは、2価の基又は2価の元素を表す。

前記一般式(3)において、R⁵～R⁹としては、前記一般式(1)におけるR¹～R³で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。これらは、同一基内において、互いに同種であってもよいし、異種であってもよい。R⁵とR⁶とは、及び、R⁸とR⁹とは、互いに結合して環を形成してもよい。

前記一般式(3)において、Y⁵～Y⁹で表される基としては、前記一般式(1)におけるY¹～Y³で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の基などが挙げられる。前

記非水電解液二次電池の第2の形態及び前記非水電解液二次電池用添加剤においては、前記同様、硫黄又はセレンを含む基であると、前記非水電解液の難燃性が格段に向上する点で特に好ましい。これらは、同一有機基内において、互いに同種であってもよいし、異種であってもよい。

前記一般式(3)において、Zとしては、例えば、 CH_2 基、CHR(Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タンクステン、鉄、コバルト、ニッケル等を含む基、などが挙げられる。これらの中でも、 CH_2 基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄又はセレンを含む基が好ましく、前記非水電解液二次電池の第2の形態及び前記非水電解液二次電池用添加剤においては、硫黄又はセレンを含む基が、前記非水電解液の難燃性が格段に向上する点で好ましい。

前記一般式(3)において、耐劣化性、自己消火性ないし難燃性を効果的に付与し得る点で、前記基(A)で表されるようなリンを含む基が特に好ましく、また、前記基(B)で表されるようなイオウを含む基は、前記非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

前記一般式(2)において、R⁴としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記一価の置換基としては、例えば、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基などが挙げられる。

前記ハロゲン元素としては、例えば、前記ハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、前記非水電解液を特に低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、

エトキシ基、メトキシエトキシ基などが特に好ましい。

これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

前記一般式（1）～（3）における $R^1 \sim R^9$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^5 \sim Y^9$ 又は Z を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有する前記非水電解液二次電池、前記非水電解液二次電池用劣化防止剤、前記非水電解液二次電池用添加剤の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限はないが、発火の抑制等の点から、100°C以上が好ましく、150°C以上がより好ましい。

前記ホスファゼン誘導体を少なくとも含有してなる前記非水電解液二次電池用劣化防止剤を、公知の非水電解液二次電池における前記非水電解液に添加することによって、該非水電解液の劣化を好適に防止し、該非水電解液の小界面抵抗化が可能であり、優れた低温放電特性を付与することができ、長期に亘って安定性が高く、通常の電池と同等の優れた電池特性を有する非水電解液二次電池を容易に製造することができる。

前記ホスファゼン誘導体を少なくとも含有してなる前記非水電解液二次電池用添加剤を、公知の非水電解液二次電池における前記非水電解液に添加することによって、該非水電解液に、優れた自己消火性ないし難燃性、低温放電特性を付与することができ、該非水電解液の小界面抵抗化が可能であり、安全性が高く、通常の電池と同等の優れた電池特性を有する非水電解液二次電池を容易に製造することができる。

－有機溶媒－

前記有機溶媒としては、安全性の点で、非プロトン性有機溶媒が好ましい。

前記非水電解液に、該非プロトン性有機溶媒が含有されていると、前記負極の材料

と反応することなく高い安全性を得ることができ、また、前記非水電解液の低粘度化が可能であり、容易に非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物、エステル化合物などが好適に挙げられ、具体的には、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、などが好適に挙げられる。

これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物等が好ましく、比誘電率が高くなりチウム塩等の溶解性に優れる点で環状のエステル化合物が好ましく、低粘度であり、前記非水電解液の低粘度化が可能な点で鎖状のエステル化合物が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいが、2種以上を併用するのが好ましい。

前記非プロトン性有機溶媒の25°Cにおける粘度としては、特に制限はないが、10 mPa・s (10 cP) 以下が好ましい。

[その他の部材]

前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。

前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ電解液を通り含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20~50μm程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性

フィルムが特に好適である。

前記セパレーターのほか、前記その他の部材としては、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

以上説明した本発明の非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。

前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

以上説明した、前記非水電解液二次電池の第1の形態は、耐劣化性に優れ、また、前記非水電解液二次電池の第2の形態は、自己消火性ないし難燃性に優れ、いずれの非水電解液二次電池も電池として必要な電池特性等を維持しつつ、非水電解液の界面抵抗が低く、優れた低温放電特性を有する。

実施例

以下に、前記非水電解液二次電池の第1の形態の実施例1～2及び比較例1を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

(実施例1)

[非水電解液の調製]

アーブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒）4.9mlに、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））の1mlを添加（2体積%）し、更に、LiPF₆（リチウム塩）を0.5モル/kgの濃度で溶解さ

せ、非水電解液を調製した。

－劣化の評価－

得られた非水電解液について、前述の「安定性の評価方法」と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率(ｐｐｍ)、弗化水素濃度(ｐｐｍ)、充放電容量(mAh/g)を測定・算出し、劣化の評価を行った。この時、充放電容量(mAh/g)は、重量既知の正極又は前記負極を用いて充放電曲線を測定し、得られた充電量、放電量を用いた電極又は負極の重量で除することにより求めた。結果を表1に示した。

なお、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は見られなかった。

[非水電解液二次電池の作製]

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 10部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロンバインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ $1\cdot0\,0\,\mu\text{m}$ 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ $2\cdot5\,\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ $2\cdot5\,\mu\text{m}$ のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ $1\cdot5\,0\,\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。得られた電池は、前記非水電解液を用いているため、電池として必要な電池特性を維持しつつ、耐劣化性に優れていた。

－低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）－

得られた非水電解液二次電池について、上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時、充電は20℃にて行い、放電は、低温(-20℃、-10℃)にて行った。この時の低温における放電容量を、20℃において50サイクルまで充放電を繰り返した際の放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。結果を表1に示す。

式：放電容量減少率＝

$$100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量 (20°C)}) \times 100 (\%)$$

(実施例2)

実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体(鎖状EO型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1)において、Xが、一般式(3)で表される基(A)の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物))の添加量を20体積%となるように代えた以外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。

非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は観られなかった。

また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池の第1の形態を作製したところ、耐劣化性に優れていた。結果を表1に示した。

(比較例1)

実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体(鎖状EO型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1)において、Xが、一般式(3)で表される基(A)の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物))を用いず、アーブチロラクトン(非プロトン性有機溶媒)の添加量を50mlに代えた外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。非水電解液調製直後

及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、2ヶ月間グローブボックス内で放置後には、黒変しているのが観察された。

また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製したところ、耐劣化性に劣っていた。結果を表1に示した。

表 1

	電解液調製直後			2ヶ月放置(クローブボックス内)			低温放電特性の評価 (50サイクル後の放電容量減少率)			評価
	充放電容量 (mAh/g)	HF濃度	水分率 (ppm)	充放電容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	放電時の温度 :-10°C	放電時の温度 :-20°C		
実施例1	145	5ppm 以下	20	143	0	20	40%以下	70%以下	安定性が高く、 耐劣化性に優れる	
実施例2	145	5ppm 以下	20	145	0	20	40%以下	70%以下	安定性が非常に 高く、耐劣化性に 極めて優れる	
比較例1	145	5ppm 以下	20	20	40	2	50%以上	85%以上	安定性が低く、 劣化が起こっている	

以下に、前記非水電解液二次電池の第2の形態の実施例3～6及び比較例2を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

(実施例3)

[非水電解液の調製]

ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒（混合比（体積比）：ジエチルカーボネート／エチレンカーボネート=1／1）（非プロトン性有機溶媒）40mLに、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））の10mLを添加（20体積%）し、更に、LiBF₄（支持塩）を0.5モル／kgの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

－自己消火性ないし難燃性の評価－

得られた非水電解液について、前述の「自己消火性・難燃性の評価方法」と同様にして、下記に示すように評価を行った。結果を表2に示す。

<難燃性の評価>

着火した炎が、装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

<自己消火性の評価>

着火した炎が、25～100mmラインの間で消火し、かつ網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

<燃焼性の評価>

着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

[非水電解液二次電池の作製]

化学式LiCoO₂で表されるコバルト酸化物を正極活性物質として用い、LiCoO₂

, 100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロンバインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ $100\mu\text{m}$ 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ $25\mu\text{m}$ のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ $150\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

<電池特性等の測定・評価>

得られた電池について、20°Cにおいて、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記評価の方法により、充放電サイクル性能を測定・評価した。これらの結果を表2に示した。

－充放電サイクル性能の評価－

上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

<低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）>

得られた電池について、放電時の温度を、低温（-10°C、-20°C）とした外は、前記「充放電サイクル性能の評価」と同様の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、20°Cにおいて測定した放電容量と比

較し、下記式より放電容量減少率を算出した。合計 3 本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温放電特性の評価とした。結果を表 2 に示した。

式：放電容量減少率＝

$$100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量 (20°C)}) \times 100 (\%)$$

(実施例 4)

実施例 3 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³ 及び Y⁵～Y⁶ が総て単結合であり、R¹～R³ 及び R⁵～R⁶ が、総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））の添加量を 80 体積% となるよう代えた以外は、実施例 3 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例 3 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能及び低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 2 に示した。

(実施例 5)

実施例 3 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³ 及び Y⁵～Y⁶ が総て単結合であり、R¹～R³ 及び R⁵～R⁶ が、総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））を 20 体積% 添加したことに代え、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³ 及び Y⁵～Y⁶ が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶ が、総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））におけるエトキシ基中の水素元素をフッ素で置換（フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量：12.4 重量%）した化合物を 60 体積% 添加した以外は、実施例 3 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例 3 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電

圧、内部抵抗)、充放電サイクル性能、及び、低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表2に示した。

(実施例6)

実施例3の「非水電解液の調製」において、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（混合比（体積比）：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート=1／1）（非プロトン性有機溶媒）の40mlを48.5mlに変え、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））の添加量10ml（20体積%）を1.5ml（3体積%）に代え、LiBF₄（支持塩）をLiPF₆（支持塩）に代えた以外は、実施例3と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例3と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表2に示した。

(比較例2)

実施例3の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））を用いず、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒（混合比（体積比）：ジエチルカーボネート／エチレンカーボネート=1／1）（非プロトン性有機溶媒）の添加量を、50mlに代えた以外は、実施例3と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例3と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能及び低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表2に示した。

表 2

電池特性等の測定・評価			低温放電特性の評価 (50サイクル後の放電容量減少率)		自己消火性ないし 難燃性の評価
	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	50サイクル後の 充放電容量減少率 (%)	放電時の温度 :-10°C	放電時の温度 :-20°C
実施例3	2.85	200	5	40%以下	70%以下 自己消火性あり
実施例4	2.85	215	5	40%以下	70%以下 難燃性あり
実施例5	2.90	225	5	40%以下	70%以下 難燃性あり
実施例6	2.85	200	5	40%以下	70%以下 難燃性あり
比較例2	2.80	190	4	50%以上	85%以上 燃焼性あり

実施例 3～6 では、非水電解液の自己消火性ないし難燃性が優れており、本発明の非水電解液二次電池の第 2 の形態は、安全性に優れていることがわかる。

以下に、前記非水電解液二次電池用劣化防止剤の実施例 7～8 及び比較例 3～4 を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

(実施例 7)

[非水電解液の調製]

アーブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒）4.9 ml に、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（非水電解液二次電池用劣化防止剤）の1 ml を添加（2 体積%）し、更に、LiPF₆（支持塩）を0.5 モル／kg の濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

－劣化の評価－

得られた非水電解液について、前述の「安定性の評価方法」と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率（ppm）、弗化水素濃度（ppm）、充放電容量（mA h/g）を測定・算出し、劣化の評価を行った。結果を表3に示した。

なお、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は観られなかった。

－低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）－

上限電圧4.5 V、下限電圧3.0 V、放電電流100 mA、充電電流50 mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時、充電は20°Cにて行い、放電は、低温（-20°C、-10°C）にて行った。この時の低温における放電容量を、20°Cにおける放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。結果を表

3に示した。

式：放電容量減少率＝

$$100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量 (20°C)}) \times 100 (\%)$$

(実施例 8)

実施例 7 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（非水電解液二次電池用劣化防止剤）の非水電解液における添加量を、50体積%となるように代えた以外は、実施例 7 と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。結果を表 3 に示した。

なお、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は観られなかった。

(比較例 3)

実施例 7 の「非水電解液の調製」において、 γ -ブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒）の添加量を 50mL とし、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（非水電解液二次電池用劣化防止剤）を用いなかった以外は、実施例 7 と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。結果を表 3 に示した。

なお、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、2ヶ月間グローブボックス内で放置後には、黒変しているのが観察された。

(比較例 4)

実施例 7 の「非水電解液の調製」において、 γ -アーブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒）の 4.9 ml の代わりに、エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（体積比：1／1）（非プロトン性有機溶媒）の 5.0 ml を用い、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及び、Y⁵～Y⁶ が総て単結合であり、R¹～R³ 及び R⁵～R⁶ が、総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））（非水電解液二次電池用劣化防止剤）を用いなかった以外は、実施例 7 と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。結果を表 3 に示した。

なお、非水電解液調製直後及び 2 ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、2 ヶ月間グローブボックス内で放置後には、黒変しているのが観察された。

表 3

	電解液調製直後			2ヶ月放置(クローブボックス内)			低温放電特性の評価 (50サイクル後の放電電容量減少率)			評価
	充放電容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	充放電容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	放電時の温度 :-10°C	放電時の温度 :-20°C		
実施例7	145	5ppm 以下	20	143	0	20	40%以下	70%以下	安定性が高く、 耐劣化性に優れる	
実施例8	145	5ppm 以下	20	145	0	20	40%以下	70%以下	安定性が非常に 高く、耐劣化性に 極めて優れる	
比較例3	145	5ppm 以下	20	20	40	2	50%以上	85%以上	安定性が低く、 劣化が起こっている	
比較例4	145	5ppm 以下	20	30	40	3	50%以上	85%以上	安定性が低く、 劣化が起こっている	

以下に、前記非水電解液二次電池用添加剤の実施例 9～12 及び比較例 5 を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

(実施例 9)

[非水電解液の調製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（混合比（体積比）：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート=1／1）（非プロトン性有機溶媒）80mLに、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（非水電解液二次電池用添加剤）の20mLを添加（20体積%）し、更に、LiBF₄（支持塩）を0.5モル/kgの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

<自己消火性ないし難燃性の評価>

得られた非水電解液について、前述の「自己消火性・難燃性の評価方法」と同様にして、下記に示すように評価を行った。結果を表4に示した。

－難燃性の評価－

着火した炎が、装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

－自己消火性の評価－

着火した炎が、25～100mmラインの間で消火し、かつ網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

－燃焼性の評価－

着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

[非水電解液二次電池の作製]

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 100 部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を 10 部、テフロンバインダー（接着樹脂）を 10 部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積% 混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ 100 μm 、幅 40 mm の薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート 2 枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ 25 μm のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ 25 μm のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ 150 μm のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 260 mm であった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

<電池特性等の測定・評価>

得られた電池について、20 °Cにおいて、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記評価の方法により、充放電サイクル性能を測定・評価した。これらの結果を表 4 に示した。

－充放電サイクル性能の評価－

上限電圧 4.5 V、下限電圧 3.0 V、放電電流 100 mA、充電電流 50 mA の条件で、50 サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50 サイクル後の容量減少率を算出した。合計 3 本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

<低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）>

得られた電池について、放電時の温度を、低温（-10 °C、-20 °C）とした外は、前記「充放電サイクル性能の評価」と同様の条件で、50 サイクルまで充放電を繰

り返した。この時の低温における放電容量を、20℃において測定した放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温放電特性の評価とした。結果を表4に示す。

式：放電容量減少率＝

$$100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量}(20^\circ\text{C})) \times 100 (\%)$$

(実施例10)

実施例9の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（非水電解液二次電池用添加剤）の非水電解液における添加量を、80体積%となるようにえた以外は、実施例9と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例9と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表4に示した。

(実施例11)

実施例9の「非水電解液の調製」において、非水電解液二次電池用添加剤を、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及びR⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（非水電解液二次電池用添加剤）におけるエトキシ基中の水素元素をフッ素元素で置換（フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量：15重量%）した化合物にえた以外は、実施例9と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例9と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表4に示した。

(実施例 12)

実施例 9 の「非水電解液の調製」において、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（混合比（体積比）：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート = 1 / 1）（非プロトン性有機溶媒）の 80 ml を 97 ml に変え、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³ 及び Y⁵～Y⁶ が総て単結合であり、R¹～R³ 及び R⁵～R⁶ が、総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））（非水電解液二次電池用添加剤）の添加量 20 ml（20 体積%）を 3 ml（3 体積%）に代え、LiBF₄（支持塩）を LiPF₆（支持塩）にえた以外は、実施例 9 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例 9 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 4 に示した。

(比較例 5)

実施例 9 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、前記一般式（3）で表される基（A）の構造であり、Y¹～Y³ 及び Y⁵～Y⁶ が総て単結合であり、R¹～R³ 及び R⁵～R⁶ が、総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））（非水電解液二次電池用添加剤）を用い、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（非プロトン性有機溶媒）の添加量を 100 ml にえた以外は、実施例 9 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例 9 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温放電特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 4 に示した。

表4

電池特性等の測定・評価			低温放電特性の評価 (50サイクル後の放電容量減少率)		自己消火性ないし 難燃性の評価
電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	50サイクル後の 充放電容量減少率 (%)	放電時の温度 :-10°C	放電時の温度 :-20°C	
実施例9	2.85	200	5	40%以下	70%以下 自己消火性あり
実施例10	2.85	210	5	40%以下	70%以下 難燃性あり
実施例11	2.90	230	5	40%以下	70%以下 難燃性あり
実施例12	2.85	200	5	40%以下	70%以下 難燃性あり
比較例5	2.80	180	3	50%以上	85%以上 燃焼性あり

実施例 9～12 では、非水電解液の自己消火性ないし難燃性が優れしており、本発明の非水電解液二次電池用添加剤を用いた場合には、安全性に優れていることがわかる。特に実施例 11 及び 12 においては、非水電解液二次電池用添加剤の添加量が少量であっても、優れた難燃性を付与し得ることがわかる。

産業上の利用可能性

前記非水電解液二次電池の第 1 の形態は、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、優れた低温放電特性を有する。

前記非水電解液二次電池の第 2 の形態は、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、優れた低温放電特性を有する。

前記非水電解液二次電池用劣化防止剤は、非水電解液二次電池における非水電解液に添加されて、電池として必要な充放電容量等の電池特性を維持しつつ、前記非水電解液の劣化を防止し、非水電解液の小界面抵抗化が可能で、優れた低温放電特性を付与することができる。

前記非水電解液二次電池用添加剤は、非水電解液二次電池における非水電解液に添加されて、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、前記非水電解液の小界面抵抗化が可能であり、該非水電解液に優れた自己消火性ないし難燃性、低温放電特性を付与することができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極と、負極と、ホスファゼン誘導体 2 体積%以上 20 体積%未満及び支持塩を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。
2. 非水電解液が、ホスファゼン誘導体 3 体積%以上 20 体積%未満を含有するクレーム 1 に記載の非水電解液二次電池。
3. 支持塩が LiPF₆ 塩であり、非水電解液が環状又は鎖状のエステル化合物を含有するクレーム 1 又は 2 に記載の非水電解液二次電池。
4. 正極と、負極と、ホスファゼン誘導体 20 体積%以上及び支持塩を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。
5. 非水電解液が、ホスファゼン誘導体 30 体積%以上を含有するクレーム 4 に記載の非水電解液二次電池。
6. ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するクレーム 4 又は 5 に記載の非水電解液二次電池。
7. ハロゲン元素のホスファゼン誘導体における含有量が 2 ~ 80 重量%であるクレーム 6 に記載の非水電解液二次電池。
8. 正極と、負極と、LiPF₆、エチレンカーボネート、及び 2.5 体積%を超えるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。
9. 正極と、負極と、LiPF₆、エチレンカーボネート、及び 1.5 ~ 2.5 体積%のホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。
10. 支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池における、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液二次電池用劣化防止剤。
11. 非水電解液における添加量が、2 体積%以上 20 体積%未満であるクレーム 10 に記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。
12. 非水電解液における添加量が、3 体積%以上 20 体積%未満であるクレーム 10 に記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。

ーム 1 0 に記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。

1 3 . 支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池における、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液二次電池用添加剤。

1 4 . 非水電解液における添加量が、 2 0 体積%以上 3 0 体積%未満であり、非水電解液二次電池用自己消火剤として用いられるクレーム 1 3 に記載の非水電解液二次電池用添加剤。

1 5 . 非水電解液における添加量が、 3 0 体積%以上 9 0 体積%以下であり、非水電解液二次電池用難燃剤として用いられるクレーム 1 3 に記載の非水電解液二次電池用添加剤。

1 6 . 支持塩が LiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含み、非水電解液における添加量が、 1. 5 ~ 2. 5 体積%であるクレーム 1 3 に記載の非水電解液二次電池用添加剤。

1 7 . 支持塩が LiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含み、非水電解液における添加量が、 2. 5 体積%を超える 9 0 体積%以下であるクレーム 1 3 に記載の非水電解液二次電池用添加剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M 10/40Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-2001Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DIALOG

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US, 5830600, A (SRI International), 03 November, 1998 (03.11.98), claim 10,page 16.line 1-23,page 17.line 11-67,page 20.line 43-67,page 21,line 37-48 (Family: none)	1-3, 8, 10-13, 17 4-7, 9, 14-16
X A	JP, 6-13108, A (Bridgestone Corporation), 21 January, 1994 (21.01.94), Par. Nos. [0015] to [0024] (Family: none)	4-6, 10, 13, 15 1-3, 7-9, 14, 11, 12, 16, 17
X A	JP, 11-144757, A (Bridgestone Corporation), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims 1, 2; Par. Nos. [0022] to [0025], [0033], [0034] (Family: none)	4-6, 10, 13, 15 1-3, 7-9, 14, 11, 12, 16, 17
PX PA	JP, 2000-30740, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 January, 2000 (28.01.00), Claim 1; Par. No. [0030] (Family: none)	9, 10, 13, 16 1-8, 11, 12, 14, 15, 17
A	JP, 11-191431, A (Sony Corporation), 13 July, 1999 (13.07.99) (Family: none)	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 09 February, 2001 (09.02.01)	Date of mailing of the international search report 20 February, 2001 (20.02.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08041

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 2001-23687, A (Sony Corporation), 26 January, 2001 (26.01.01) (Family: none)	1-17
PA	JP, 2000-21442, A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 21 January, 2000 (21.01.00) (Family: none)	1-17
A	DE, 4420095, C1 (DAIMLER-BENZ AG), 19 October, 1995 (19.10.95) & JP, 7-335247, A (Daimler-Benz Aktien Gesellschaft), 22 December, 1995 (22.12.95) & EP, 687026, A2 & US, 5567546, A	1-17
A	US, 5166009, A (US SEC OF NAVY), 24 November, 1992 (24.11.92) (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08041

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

DIALOG

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	U.S. 5 830600, A (SRI International), 3. November 1998 (03. 11. 98), claim 10, page 16. line 1~23, page 17. line 1~67, page 20. line 43~67, page 21, line 37~48 (ファミリーなし)	1-3, 8 10-13 17
A		4-7, 9 14-16
X	JP, 6-13108, A (株式会社ブリヂストン), 21. 1月. 1994 (21. 01. 94), 【0015】~【0024】段落 (ファミリーなし)	4-6, 10 13, 15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 02. 01

国際調査報告の発送日

20.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

三宅 正之

4 X 3033



電話番号 03-3581-1101 内線 3475

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08041

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A		1-3 7-9, 14 11, 12 16, 17
X	JP, 11-144757, A (株式会社ブリヂストン), 28. 5月. 1999 (28. 05. 99), 【請求項1】 , 【請求項2】 , 【0022】 ~【0025】 , 【0033】 , 【0034】 段落 (ファミリーなし)	4-6, 10 13, 15
A		1-3 7-9, 14 11, 12 16, 17
PX	JP, 2000-30740, A (株式会社豊田中央研究所), 28. 1月. 2000 (28. 01. 00), 【請求項1】 , 【0030】 段落 (ファミリーなし)	9, 10 13, 16
PA		1-8, 11 12, 14 15, 17
A	JP, 11-191431, A (ソニー株式会社), 13. 7月. 1999 (13. 07. 99) (ファミリーなし)	1-17
EA	JP, 2001-23687, A (ソニー株式会社), 26. 1月. 2001 (26. 01. 01) (ファミリーなし)	1-17
PA	JP, 2000-21442, A (新神戸電機株式会社), 21. 1月. 2000 (21. 01. 00) (ファミリーなし)	1-17
A	DE, 4420095, C1 (DAIMLER-BENZ AG), 19. Octo ber. 1995 (19. 10. 95) & JP, 7-335247, A (ダイムラー・ベンツ・アクチエンゲゼルシャフト), 22. 12月. 1995 (22. 12. 95) & EP, 687026, A2 & US, 5567546, A	1-17
A	US, 5166009, A (US SEC OF NAVY), 24. Novem ber. 1992 (24. 11. 92) (ファミリーなし)	1-17